

Document made available under the Patent Cooperation Treaty (PCT)

International application number: PCT/JP05/006181

International filing date: 30 March 2005 (30.03.2005)

Document type: Certified copy of priority document

Document details: Country/Office: JP
Number: 2004-100414
Filing date: 30 March 2004 (30.03.2004)

Date of receipt at the International Bureau: 28 April 2005 (28.04.2005)

Remark: Priority document submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b)



World Intellectual Property Organization (WIPO) - Geneva, Switzerland
Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle (OMPI) - Genève, Suisse

07.04.2005

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日
Date of Application: 2 0 0 4 年 3 月 3 0 日

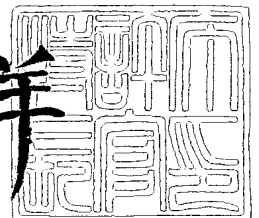
出 願 番 号
Application Number: 特 願 2 0 0 4 - 1 0 0 4 1 4
[ST. 10/C]: [J P 2 0 0 4 - 1 0 0 4 1 4]

出 願 人
Applicant(s): 財団法人くまもとテクノ産業財団

2 0 0 5 年 3 月 3 1 日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

小 川 洋



【書類名】 特許願
【整理番号】 KTL-156
【あて先】 特許庁長官殿
【発明者】
 【住所又は居所】 熊本県熊本市東町4丁目8番3-303号
 【氏名】 古川 憲治
【発明者】
 【住所又は居所】 熊本県熊本市黒髪2丁目37番14号荒瀬ビル303
 【氏名】 時任 博之
【特許出願人】
 【識別番号】 801000050
 【氏名又は名称】 財団法人くまもとテクノ産業財団
 【代表者】 潮谷 義子
【手数料の表示】
 【予納台帳番号】 167417
 【納付金額】 21,000円
【提出物件の目録】
 【物件名】 特許請求の範囲 1
 【物件名】 明細書 1
 【物件名】 図面 1
 【物件名】 要約書 1

【書類名】 特許請求の範囲**【請求項 1】**

自栄養性嫌気アンモニア酸化菌の集合体が芯材部に、自栄養性硝化菌の集合体が表面部に存在しており、水中での亜硝酸菌の集合体の厚さが 5 mm 以上であることを特徴とするアンモニア含有廃水の処理材。

【請求項 2】

菌体集合体が、担体に担持されていることを特徴とする請求項 1 に記載のアンモニア含有廃水の処理材。

【請求項 3】

担体が、フィラメントの網状体、または不織布である請求項 2 に記載のアンモニア含有廃水の処理材。

【請求項 4】

フィラメントの網状体が、アクリル樹脂製であることを特徴とする請求項 3 に記載のアンモニア含有廃水の処理材。

【請求項 5】

不織布が、ポリエステル樹脂製、またはポリプロピレン樹脂製であることを特徴とする請求項 3 に記載のアンモニア含有廃水の処理材。

【請求項 6】

担体が、枠体に部分的に固定されていることを特徴とする請求項 2 ～ 5 に記載のアンモニア含有廃水の処理材。

【請求項 7】

請求項 1 ～ 6 に記載の処理材が装着されていることを特徴とするアンモニア含有廃水の処理装置。

【請求項 8】

請求項 1 ～ 6 に記載の処理材が装着されている処理装置に、アンモニアを含有する廃水を導入し、酸素含有ガスを廃水中に曝気することにより、アンモニアの一部を亜硝酸化しつつ残存するアンモニアを、亜硝酸を水素受容体とすることで嫌気性アンモニア酸化細菌を働かせ、窒素ガスにして系外に除去することを特徴とするアンモニア含有廃水の処理方法。

【請求項 9】

装置内の廃水の曝気部での溶存酸素濃度が、1 mg/l 以上であることを特徴とする請求項 8 に記載のアンモニア含有廃水の処理方法。

【請求項 10】

処理液の pH が、7.5 ～ 8.5 で、かつ反応液の温度が 30 ～ 40 ℃ の範囲であることを特徴とする請求項 8 ～ 9 に記載アンモニア含有廃水の処理方法。

【書類名】 明細書

【発明の名称】 アンモニア含有廃水の処理剤、処理方法、及びその装置

【技術分野】

【0001】

本発明は、アンモニア含有廃水の処理材、処理方法、及びその装置に関する。

【背景技術】

【0002】

我々のライフスタイルは20世紀の大量生産、大量消費、大量廃棄のスタイルから、循環型、低負荷型へのライフスタイルへの変換を余儀なくされている。下廃水処理の普及により公共用水域に放出される廃水の水質は年々改善されてきている。しかし、湖沼や内海のような閉鎖性水域における窒素やリンなどの栄養塩の濃度が上昇し、赤潮等の富栄養化の問題が頻発し社会問題になっている。そのため、これまでの有機物の処理のみならず窒素やリン等の栄養源を含めた効率的でかつ経済的な高度処理方法が求められている。

【0003】

一般に、廃水中の窒素を生物学的に除去する方法としては、微生物自身に摂取させる方法と、硝化・脱窒による窒素サイクルを用いる方法の2つの方法がある。前者の方法は具体的には微生物を増殖させることで窒素を細菌内に同化させる方法であるが、処理につれ装置内の微生物量が増加するため、都度除去・廃棄する必要がある、新たな廃棄物が発生する等の限界がある。

【0004】

一方、窒素サイクルを用いる方法では、現在、好気性条件下で NH_4^+ をニトロソモナス(Nitrosomonas)属に代表されるアンモニア酸化細菌により NO_2^- に酸化し、その後、ニトロバクター(Nitrobacter)属に代表される亜硝酸酸化細菌が NO_2^- を NO_3^- に酸化し、次いで嫌気性条件下で NO_3^- を脱窒細菌によって窒素ガスに還元する、硝化・脱窒法による窒素の除去が行われている。

【0005】

一方、窒素サイクルを用いる方法では、現在、好気性条件下で NH_4^+ をニトロソモナス(Nitrosomonas)属に代表されるアンモニア酸化細菌により NO_2^- に酸化し、その後、ニトロバクター(Nitrobacter)属に代表される亜硝酸酸化細菌が NO_2^- を NO_3^- に酸化し、次いで嫌気性条件下で NO_3^- を脱窒細菌によって窒素ガスに還元する、硝化・脱窒法による窒素の除去が行われている。

【0006】

しかし、代表的な硝化・脱窒法である硝化液循環硝化脱窒法やA₂O法では、総N除去率が最大80%程度に留まっている。三段法では、高い総N除去率が期待できるが、脱窒のため用いられている菌は他栄養菌であり、外部からメタノールのような炭素源の供給が必要であり、コストアップになる。以上の点から近年従来の硝化・脱窒法に代わる経済的な窒素除去プロセスの構築が求められている。

【0007】

最近、アンモニアと亜硝酸とを効率良く脱窒する自栄養細菌がグラーフ(Graaf)らによって発見された。この窒素除去プロセスはアナモックス(Anammox)プロセスと呼ばれ、このアナモックスプロセスで用いられる細菌はアナモックス菌と呼ばれている。

【0008】

アナモックス反応は嫌気的条件下において、 NH_4^+ とを電子供与体 NO_2^- を電子受容体として、 N_2 に還元する自栄養の脱窒反応である。アナモックス反応によって窒素除去を行う場合、その前処理として亜硝酸化を行わなければならない。この場合、 NH_4^+ の半量を酸化し、 NO_2^- にする。

【0009】

しかし、これまで実用化されたアナモックス技術は数例にすぎない。その原因には次の3つの理由が考えられる。(1)アナモックス菌は、自栄養性の菌であるため、生育速度が非常に遅い、(2)窒素と亜硝酸とを等モル存在させることが必要であるが、この調製

が難しい、(3) 亜硝酸化槽と脱窒槽の少なくとも2槽の装置が必要、大掛かりになる。これらの課題を解決するためにいくつかの提案がなされている。

【0010】

例えば、特許文献1には液相中のアンモニアの約半分を亜硝酸に酸化し、更に無酸素状態で微生物群と接触させることで液相中のアンモニアと亜硝酸を分子状窒素に変換して系外に除去させる方法が開示されている。しかし、この反応を進行させるための条件、すなわち液相中のアンモニアの約半分を酸化させてその全てを亜硝酸性窒素にすることは困難であると考えられている。いずれにせよ、このプロセスでは、亜硝酸化工程と脱窒工程の2つの工程が必要である。

【0011】

特許文献2には、脱リン工程からの流出水を微好気性条件で自栄養性硝化菌と自栄養性嫌気アンモニア酸化菌が共存する第1脱窒素工程で、部分的に脱窒素し、更に嫌気性条件下で自栄養性嫌気アンモニア酸化菌が存在する第2脱窒素工程で脱窒素を行なうことによる窒素及びリン含有汚水の処理方法が開示されている。しかし、この方法は硝化菌の作用が酸素の量が微好気性条件で限定されており、かつ嫌気性雰囲気が必要な自栄養性嫌気アンモニア酸化菌にとって微好気性条件は菌の生育、活動に悪影響を与えかねないため、処理の負荷を大きく取れないという問題がある。

【0012】

特許文献3には、pHが7.2以下で通気を制御した条件下でアンモニアを含む廃水を硝化微生物で硝化処理する第1工程と、アンモニアと共に酸化生成物を脱窒微生物で窒素に変換する第2工程脱窒素とからなるアンモニアを含む廃水の処理方法が開示されている。更にこの文献では、実施態様として、第1及び第2の工程を単一のバイオリアクタ内で同時に行い、バイオリアクタ内で硝化微生物および脱窒微生物を固形相で存在させ、硝化微生物を実質的に固形相の外側の好気部分に存在させ、脱窒微生物を実質的に固形相の内側の嫌気部分に存在させる方法が開示されている。しかし、この文献に具体的に開示されている固形相は、バイオフィルムを支承する0.1~1mm以下の粒状キャリア、またはバイオフィルムを支承する不動粒状キャリアを用いることが開示されている。この実施態様に対応する実施例は示されていない。いずれにせよ、この特許文献3でも第1工程の硝化工程における酸素の量を制限する方法を採用している。このことは、酸素を必要とする硝化微生物の硝化作用が迅速に進行しないことを意味する。また嫌気性雰囲気が必要な脱窒微生物にとって微量の溶存酸素の存在は菌の生育、活動に悪影響を与えかねないため、処理の負荷を大きく取れないという問題がある。

【特許文献1】特開2001-37467号公報

【特許文献2】特開2003-126888号公報

【特許文献3】特表2001-506535号

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0013】

本発明は、廃水中の窒素を効率よく除去するための処理材、処理装置、それを用いたアンモニアを含む廃水の処理方法を提供することを目的としている。本発明は、特に1つの槽で亜硝酸化と脱窒反応とを同時に行え、経済的、省エネルギーのアンモニアを含む廃水の処理材、処理装置、それを用いた処理方法を提供することを目的としている。本発明の他の目的は、不要な汚泥が副生されない、汚泥を沈降させるための槽が不要であるアンモニアを含む廃水の処理材、処理装置、それを用いたアンモニアを含む廃水の処理方法を提供することを目的としている。本発明の他の目的は、酸素含有気体で処理液を循環させるため攪拌装置、動力が不要である等、経済的で、かつ省エネルギーであるアンモニアを含む廃水の処理方法を提供することを目的としている。本発明の更に他の目的は廃水内への酸素の供給を制限することなく亜硝酸化と脱窒反応とを同時に、かつ高速に行いアンモニアを含む廃水の処理材、処理装置、それを用いたアンモニアを含む廃水の処理方法を提供することを目的としている。

【課題を解決するための手段】**【0014】**

すなわち本発明は、自栄養性嫌気アンモニア酸化菌の集合体が芯材部に、自栄養性硝化菌の集合体が表面部に存在しており、水中での亜硝酸菌の集合体の厚さが5 mm以上であることを特徴とするアンモニア含有廃水の処理材である。

【0015】

菌体集合体は、担体に担持されていることが好ましい。更に担体は、フィラメントの網状体、または不織布であることが好ましい。更にフィラメントの網状体は、アクリル樹脂製であることが好ましく、不織布は、ポリエステル樹脂製、またはポリプロピレン樹脂製であることが好ましい。

【0016】

担体は、枠体に部分的に固定されていることが好ましい。

【0017】

本発明は、また、上記処理材が装着されているアンモニア含有廃水の処理装置である。

【0018】

別の面から見ると、本発明は、上記処理材が装着されている処理装置に、アンモニアを含有する廃水を導入し、酸素含有ガスを廃水中に吹き込むことにより、アンモニアの一部を亜硝酸化しつつ残存するアンモニアを、亜硝酸を水素受容体とすることで嫌気性アンモニア酸化細菌を働かせ、窒素ガスにして系外に除去することを特徴とするアンモニア含有廃水の処理方法である。

【0019】

装置内の廃水の曝気部での溶存酸素濃度は、1 mg/l以上であることが好ましい。

【0020】

処理液のpHは、7.5～8.5で、かつ反応液の温度が30～40℃の範囲とすることが好ましい。

【発明の効果】**【0021】**

本発明の廃水処理材、処理装置、それを用いた処理方法によれば、1つの槽で、亜硝酸化と脱窒反応とを同時にかつ迅速に行える、不要な汚泥が副生されない、汚泥は全て担体に付着・固定化するので、処理水にSSが含まれないことから沈降槽が不要である、酸素含有気体で処理液を循環させるため攪拌装置、動力が不要である等、経済的で、かつ省エネルギーであり、従来のアナモックス反応を応用した廃水処理における問題点を一気に解決する画期的な発明である。

【発明を実施するための最良の形態】**【0022】**

本発明のアンモニア含有廃水の処理材、処理方法、及びその装置につき詳しく説明する。まず、本発明の処理材につき説明する。

【0023】

本発明の廃水の処理剤は、自栄養性嫌気アンモニア酸化菌の集合体と、自栄養性硝化菌の集合体とが共に存在している細菌の集合体からなる。自栄養性嫌気アンモニア酸化菌の集合体は芯材部に、自栄養性硝化菌の集合体は表面部に存在していることが好ましい。自栄養性嫌気アンモニア酸化菌の集合体と、自栄養性硝化菌の集合体とは1つの集合体である必要はなく、細菌集合体中に細かく分散していてもよい。本発明の廃水の処理剤では、アンモニア酸化細菌の集合体と、アナモックス菌の集合体の2つの菌の集合体のみからなる必要はなく、他の菌、あるいは他の生物、あるいは非生物、例えば硝化細菌の集合体等が存在していてもよい。

【0024】

本発明の処理材における細菌集合体の形状は特に限定されない。例えば、立方体状、直方体状、円柱状、球状、楕円球状、これらの形状の一部をなす形状、不定形状等を挙げることができる。これらの中では円柱状、あるいは円柱に近い多角柱、例えば六角柱状であ

ることが好ましい。

【0025】

本発明の処理材の直径、高さは、特に制限されないが、液中の溶存酸素濃度を高くするには高さを高くすることが好ましい。直径は小さ過ぎるとアナモックス菌の集合体の存在する液の溶存酸素濃度が高くなるため好ましくない。本発明の処理材では、菌の集合体は菌自身が生育して形成するため、その密度は通常制御できない。

【0026】

本発明においては、亜硝酸菌の集合体の厚さが少なくとも5mm以上、好ましくは10mm以上、特に好ましくは20mm以上あることが必要である。亜硝酸菌の集合体の厚さが不足すると、内部のアナモックス菌の存在する場所が嫌気性でなくなりアナモックス菌が死滅する恐れがあるため、好ましくない。

【0027】

本発明では菌の集合体は、槽内を浮遊せず、固定されているよう担体に付着担持されていることが必要である。このような菌の集合体を担持するための担体としては、各種のものを使用することが可能であるが、網状体あるいは、不織布を使用することが好ましい。

【0028】

担体として好ましい、網状体の1例を図1に示す。この網状体は特殊編み組織の立体構造をしており、モノフィラメントによって骨格が形成されている。これに吸水性の高い樹脂の嵩高糸を骨格内に均一に分散する形に編みこんである。この網状体は空間率が高く厚みを持っているため、これを積み重ねることにより所定の充填高さを得ることができる。また、編物であるため、高い伸縮性を有しており、縮めた形で枠内に充填することで、充填密度をコントロールすることができる。このようなポリアクリル樹脂製の固定化用網状体は商品名バイオフィルあるいはバイオフリンジとして販売されている。

【0029】

このような網状体を構成するモノフィラメントを構成する材料としては、金属、プラスチック、やし、しゅろ等の繊維等の天然繊維等が可能であるが、伸縮性に富み、耐久性が優れて、安価でかつ軽量である点からプラスチック製のモノフィラメントが好ましい。このような担体用モノフィラメントに使用されるプラスチックとしては、例えば、ポリエチレン樹脂、ポリプロピレン樹脂、ポリエステル樹脂、ポリウレタン樹脂、ポリアミド樹脂、ポリアクリル樹脂等を挙げることができる。これらの中では、水との親和性が最も大きく汚泥の付着固定化能力の高いポリアクリル樹脂が最も好ましい。

【0030】

本発明で菌体の担体としては、網状体とともに不織布を好ましく用いることができる。不織布とは、プラスチックを熔融後小さい口径のノズルから噴出させたものを好ましくは均一密度の布状体になるよう分散させ、固定したものである。

【0031】

このような不織布を構成する材料としては、機械的強度、耐薬品性、耐久性が優れており、安価で、かつ軽量である点から、例えば、ポリエチレン樹脂、ポリプロピレン樹脂、ポリエステル樹脂、ポリウレタン樹脂、ポリアミド樹脂、ポリアクリル樹脂等を挙げることができる。これらの中では、不織布として成形しやすく、繊維径が小さく、高強度の不織布が得られるポリエステル樹脂、またはポリプロピレン樹脂が最も好ましい。

【0032】

本発明の亜硝酸菌集合体／アナモックス菌集合体積層物からなる処理材を調製する方法としては、例えば、後述の実施例に示したように最初に亜硝酸菌の集合体からなる汚泥を担体に担持させた状態でアンモニアを含む廃水の亜硝酸化を継続することにより内部にアナモックス菌の集合体が出現するのを待つ方法を挙げることができる。

【0033】

別の好ましい方法としては、予め担体をセットした処理槽に溶存酸素が0mg/lまたは0mg/lに近い水または廃水にアナモックス菌の汚泥を分散させたものを窒素等の酸素を含まないガス、または攪拌装置で攪拌して循環させ、担体にまずアナモックス菌の集合体（汚泥

）を担持させ、ついで亜硝酸菌の汚泥を分散させたものを窒素等の酸素を含まないガス、または攪拌装置で攪拌して循環させ、アナモックス菌の集合体の上に亜硝酸菌を被覆する方法等によって調製することができる。

【0034】

上記網状体は更に形状安定性に優れた高剛性の枠体に収納させていることが好ましい。この枠体に収納させることにより形状が安定し、ユニットの出し入れが容易になる。このような枠体としては、金属製、プラスチック製のものを用いることができるが、腐食しない点からプラスチック製のものが好ましい。枠体として使用されるプラスチックとしては、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリ塩化ビニル、不飽和ポリエステル樹脂等を挙げることができる。

【0035】

本発明の装置の1例を図2に示す。図2は本発明の装置の1例を示した模式図である。図2において、1は脱窒装置、2は繊維担体菌体の集合体、3は反応液、4は廃水供給口、5は空気供給口、6は空気ガイド筒、7は処理液排出口、8はpH調節機、9は、温度調節機、10は上面空気相である。

【0036】

本発明の処理装置には上記した本発明の処理材が充填されている。この充填される処理材は1つである必要はなく複数の単位で充填されていてもよい。処理材は空気供給口を囲むように配置することが好ましい。

【0037】

処理すべき廃水液は廃水供給口から供給される。そして処理された液は処理液排出口から排出される。供給された廃水が処理されることなく排出される、いわゆる処理液の短絡を防ぐよう反応槽の廃水供給口部と処理液排出口部との間には底部のみ連通している隔壁が設けられていることが好ましい。

【0038】

本発明の製造装置では、廃水中に酸素を供給するため、及び槽内の廃水を循環させるために、中央部に空気供給管を設け、空気を強制的に噴出し、曝気させる。その空気の噴出力により水が循環させるようにすることが好ましい。

【0039】

上記曝気操作により、曝気部における廃水中の溶存酸素濃度は少なくとも1mg/l以上、好ましくは2mg/l以上、特に好ましくは5mg/l以上になる。この溶存酸素濃度が低すぎると亜硝酸菌による亜硝酸化が迅速に進まず、廃水処理能力が劣る。また、極端な場合、表面の亜硝酸菌が死滅する。

【0040】

本発明の処理装置では反応液を循環させるための攪拌装置は必要ではなく、上記吹き込んだ空気により循環させることが好ましい。循環を促進させるように、空気吹き込み口には図2に示すように、空気ガイド筒を設けることが好ましい。

【0041】

本発明の製造装置では槽内の液温を一定に保つことができるよう自動温度調節装置が設けられていることが必要である。

【0042】

本発明の処理装置ではまた、槽内の処理液のpHが測定出来、かつそのpH測定値に合わせてpHを自動、または手動で目的のpHに調節できるようになっていることが必要である。

【0043】

本発明の処理装置における反応は後述するように、主として（1）処理液の供給量、（2）液のpH、（3）反応槽内の温度で調整する。従って、予め処理装置に流入する廃水の状態、特にアンモニア窒素濃度を検出しておき、それに合わせて上記ファクターを変化させることにより処理後の排出液の窒素濃度を一定レベル以下に自動的に保持することができるようにしていることが好ましい。

【0044】

本発明の処理装置の形状としては、従来から反応装置として使用されている高さ方向に縦長の円筒状の反応容器の形状であることができ、その形状が好ましいが、そのような形状以外にも、高効率化するために、例えば内部に隔壁を多数設け、例えば蜂の巣状にすることもできる。この場合、装置の断面形状は多角形状、例えば、三角形、四角形、五角形、六角形等を取り得る。これらの形状の中では六角形が断面形状が円形に近く、かつ処理槽の集積効率が高いため最も好ましい。

【0045】

本発明の処理装置においては、反応槽は1段である必要はなく、処理速度を上げる、あるいはより完全に処理する目的で、廃水がいくつかの反応槽を経由して処理されるよう多段工程からなってもよい。また、多量に処理するために、あるいは反応槽の修理点検時でも処理操作を停止させないように、反応槽をいくつも並列に配列しておくこともできる。

【0046】

本発明の廃水の処理方法においては、まず上記処理装置に廃液を供給口から供給する。供給は連続的であってよい。供給の割合は、条件によっても異なるが、一般には $0.1 \sim 1 \text{ kg-NH}_4\text{-N/m}^3/\text{日}$ の範囲である。なお、 kg は流入する廃水中の $\text{NH}_4\text{-N}$ の総量、 m^3 は処理槽の容量を表す。

【0047】

本発明で処理の対象とする廃水とは、アンモニア性窒素を高度に含有する産業上、あるいは生活上の廃水であれば特に限定されないが、好ましくは、家畜の糞尿等の廃棄物から有機物を活性汚泥法等で一次処理し、 BOD （生物学的酸素要求量）を 300 mg/l 以下にしたアンモニア性窒素を高度に含有する C/N 比の低い廃水を好ましくは対象とする。

【0048】

本発明の廃水の処理は、好気性条件下で行う。すなわち、反応槽に酸素が溶存している状態で、好ましくは酸素含有ガスを反応槽内の液中に吹き込んで行う。このような反応槽内に供給される酸素含有ガスとしては、例えば、酸素、あるいは空気等、好ましくは空気を挙げることができる。（以下酸素含有ガスを「空気」という）。空気は、好ましくは反応槽の底部から供給され、上昇するにつれ酸素が処理液に溶解する。反応液への酸素の溶解速度は遅いので、溶存酸素量を増大させるには、槽の高さを高くする方法、供給するガスの一部に径が小さいマイクロバブルとして供給する方法、予備槽を設けてそこにマイクロバブル発生装置を設ける方法等を採用することが好ましい。

【0049】

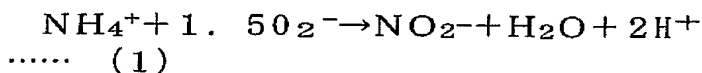
本発明の処理方法ではこの空気吹き込みにより液に循環流を形成させ、それ以外の攪拌により強制流は必要としない。本発明の処理方法では処理槽中央部は上向きの流れ、処理槽周辺部は上から下向きの流動を生じる。

【0050】

本発明の処理方法では、反応槽に供給された被処理水中のアンモニア性窒素は、まず好気状態で、本発明の処理剤の表面部に存在する自栄養性アンモニア酸化細菌による亜硝酸化作用によって一部が亜硝酸に酸化される。この反応は下記（1）式で表される。

【0051】

【化1】



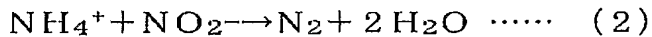
【0052】

本発明の処理方法では、亜硝酸化反応が起こる同一反応槽において、上記自栄養性アンモニア酸化細菌により生成された亜硝酸と残存するアンモニア性窒素とを芯部付近に存在する自栄養性脱窒菌により窒素ガスとして脱窒する。この嫌氣的アンモニア酸化反応を利

用した窒素除去反応はANAMMOX反応として知られており、下記(2)式で反応が進むと考えられている。

【0053】

【化2】



【0054】

本発明の処理方法では、好ましくは反応槽内に空気を好ましくは槽底から吹き込んで、好気性条件で反応させる。このような条件でアンモニア酸化細菌とアナモックス菌とが共に生育する理由は、明確ではないが次のように考えられる。本発明の処理剤ではアナモックス菌の集合体の外層を亜硝酸菌の集合体が覆っている。本発明の処理方法では液を空気の流れて循環させているのみで強制的に攪拌していない。このような状態では、反応基質は集合体の中心部方向へは拡散により入っていくと考えることが出来る。液中に含まれる溶存酸素もこのように菌体集合体内部に拡散していく。しかし、処理液への酸素の溶解速度は遅いし、移動速度が小さいため、液中の溶存酸素は菌集合体の表面付近に存在する有機物酸化細菌やアンモニア酸化細菌により消費されてしまい、芯部のアナモックス菌には届かない、すなわちアナモックス菌の周辺は無酸素状態、すなわち嫌気性の状態になっている。従って、集合体の表面付近は溶存酸素が豊富でアンモニア酸化細菌の生育に好適な環境であり、集合体の内部は無酸素状態でアナモックス菌群の増殖に好適な環境となっていると考えられる。

【0055】

上記アナモックス菌の生育速度は、処理液または培養液に無機塩を添加することにより顕著に改善される。

【0056】

このような目的で、処理液または培養液に添加される無機塩としては、例えば、塩化カリウム、塩化ナトリウム、塩化カルシウム、塩化マグネシウム、塩化亜鉛、塩化第一鉄、塩化第二鉄、硫酸カリウム、硫酸ナトリウム、硫酸カルシウム、硫酸マグネシウム、硫酸鉄、EDTA等、またはこれらの混合物を挙げることができる。上記無機塩を配合する安価な方法として、処理液に海水を配合してもよい。これらの無機塩の配合量は、0.1g～5g/lの範囲が好ましい。

【0057】

本発明の反応は、pHが7～9、好ましくは7.5～8.5の範囲で行われる。アナモックス菌とアンモニア酸化細菌とはこのpHの範囲で共に反応活動が旺盛であると推定される。

【0058】

このようなpHの範囲に反応液を調整するために使用される無機化合物としては、例えば、塩化アンモニウム、リン酸アンモニウム、亜硝酸カリウム、炭酸カリウム、炭酸水素カリウム、亜硝酸ナトリウム、炭酸ナトリウム、炭酸水素ナトリウム等を挙げることができる。これらの中では炭酸水素ナトリウムが最も好ましい。これらは水に溶解した水溶液として反応槽内に供給される。

【0059】

本発明の処理方法はアナモックス菌とアンモニア酸化細菌の2つの菌を併用するため、反応液の温度、即ち反応温度も反応速度上重要な要因である。本発明の処理方法における反応温度は通常15～50℃、好ましくは25℃～45℃、より好ましくは、30℃～40℃、特に好ましくは32℃～38℃の範囲である。

【0060】

本発明の処理方法における廃水の槽内平均滞留時間は、装置の形状や負荷量によって変わるが、一般に30分～30時間、好ましくは1～20時間、特に好ましくは、3～10時間である。この間の反応によって液相中のアンモニアは大部分窒素ガスに変換されて系

外へと除去される。

【0061】

本発明の処理方法で処理した廃水は、その後リンを除去してもよい。このようにリンを除去するには、通常金属化合物、好ましくはマグネシウム化合物を添加することによって、廃水中の残存アンモニア性窒素とリンを反応させリン酸マグネシウムアンモニウム (MAP) として析出させ、系外に除去する。

【0062】

このようなMAPを生成させるためのマグネシウム化合物としては、塩化マグネシウム、炭酸マグネシウム、水酸化マグネシウム、酸化マグネシウム、海水、ドロマイトなどが挙げられる。マグネシウムは液中のリン濃度に対し、モル比で1～1.2が経済的である。

【0063】

本発明の方法によれば、処理前の廃水中に含まれていた窒素成分の5～10%程度は $\text{NO}_3\text{-N}$ として残存するが、アンモニア性窒素は90%程度が窒素ガスとして除去される。本発明の処理方法では活性汚泥法のように菌体の量が大幅に増加することがないので、余剰汚泥を頻繁に引きぬく必要がなく、処理装置の連続運転が可能である。

【0064】

本発明の方法、装置で脱窒素化された処理水は、予め廃水柱のリン除去処理を行っていない場合は、さらにリン酸除去装置でリン酸を除去、処理した後に放流される。

【実施例】

【0065】

次に実施例により本発明につき更に詳しく説明するが、本発明はこれらの実施例になら限定されるものではない。なお、実施例における各項目の測定は表1に示した方法で行った。

【0066】

【表1】

測定項目	測定方法	備考
pH	ポータブル pH メーター (HACHEC20 pH/ISE Meter)	リアクタ内 pH 測定は NISSIN pH CONTROLLER NPH-690D で測定
ORP	白金電極法	セントラル化学 UK-2030 ポータブル ORP メーター
$\text{NH}_4\text{-N}$	OPP 法 インドフェノール法 (JIS K0102)	V-1100 日立レシオビーム分光光度計
$\text{NO}_2\text{-N}$	イオンクロマトグラフィー (TOA ION ANALYZER IA-100) および Colorimetric Method	東亜電波工業 ION ANALYZER LA-100 で測定 および $\text{NH}_4\text{-N}$ と同じ
$\text{NO}_3\text{-N}$	イオンクロマトグラフィー および Ultraviolet Spectrophotometric Screening	東亜電波工業 ION ANALYZER LA-100 で測定 および $\text{NH}_4\text{-N}$ と同じ
アルカリ度	総アルカリ度	下水試験方法
DO 濃度	隔膜電極法	HORIBA OM-51DO

【0067】

(実施例1)

(担持体)

菌集合体の担体として、図1の形状のアクリル樹脂製網状体からなるを購入して担持体として用いた。この網状体の特性を表2に示す。

【0068】

【表 2】

アクリル繊維性担体の特性

アクリル製嵩高糸	
糸番手	2/10
糸長さ	23324 m/m ³
直径	2 mm
表面積	146.5 m ² /m ³

【0069】

(実験装置)

概要図 1 に示した装置を用いた。脱窒リアクターとして、アクリル樹脂製で、高さ 450 mm、巾 150 mm、奥行き 115 mm、反応部の容積が 5.43 L の容器を用いた。リアクター内に、径が 100 mm、高さ 330 mm のポリアクリル樹脂製の網状体を固定した縦 110 mm、横 110 mm、高さ 330 mm の型枠に張りつけたものを、片側に 4 枚ずつ設置した。

【0070】

(菌)

本実験に用いた汚泥は、発明者等が研究室において合成下水で長時間 fill and draw 法で馴養している硝化活性汚泥を MLSS 濃度約 3000 mg/l で用いた。硝化活性汚泥の馴養及び連続亜硝酸化処理実験に用いた流入水培地の組成を表 3 に示す。

【0071】

【表 3】

硝化活性汚泥の馴養と亜硝酸化処理試験に使用した培地組成

成分	濃度
(NH ₄) ₂ SO ₄	10~100mg-N/l
KH ₂ PO ₄	13.6mg/l
C ₆ H ₁₂ O ₆	20mg-C/l

【0072】

(実験方法／結果)

まず担体に菌の集合体を保持させる操作を行った。5 L の水に硝化汚泥 15 g を加え、リアクター内に投入した。リアクター中央底部から空気を 1.7 mg O₂ / L の速度で連続的に供給した。リアクター内の pH は、pH コントローラ (NPH-690D) で、リアクター内水温はサーモスタットでそれぞれ制御した。pH の調整は、0.5 mol/L の濃度の NaHCO₃ 溶液を適時自動的に投入することにより行った。硝化汚泥投入後、曝気による旋回流を与えることにより約 4 時間で投入した硝化活性汚泥はほぼ完全に網状体に付着固定化された。(図 3)

(実施例 2)

【0073】

(連続処理試験)

上記方法で得た活性汚泥を 100 日間かけて NH₄-N 濃度を 20 mg/L から 100 mg/L に、平均滞留時間を 12 時間から 6 時間に段階的に高めることにより馴養した。この活性汚泥で亜硝酸化連続試験を行ったところ、pH が 7.5、反応槽内水温 35℃、平均

滞留時間 6 時間が最適条件であった。そこで、pH が 7.5、反応槽内水温 35℃、平均滞留時間 5 時間条件で 40 日間連続処理試験を行った。連続処理実験開始 25 日目に、表 4 の無機塩培地を投入した。

【0074】

【表 4】

追加無機塩の培地組成

成分	濃度
KCl	1400mg/l
NaCl	1000mg/l
CaCl ₂	1900mg/l
MgSO ₄ · 7H ₂ O	2000g/l

【0075】

(試験結果)

連続試験中の流出液中の NH₄-N、NO₂-N、NO₃-N の測定結果を図 4 に、窒素消費量 (%) を図 5 に示す。実験開始 25 日の無機塩培地投入以降 NH₄-N、NO₂-N の濃度が減少し、窒素除去率が増加してアナモックス反応が起きていることがわかる。

(実施例 3)

【0076】

更に合計 150 日間連続運転を継続した。途中流入 NH₄-N の量を 100 mg/L から 125 mg/L に変更する等の操作を行った。流出液中の NH₄-N、NO₂-N、NO₃-N の測定結果を図 6 に、窒素除去率 (%) を図 7 に、NH₄-N 除去率 (%) を図 8 に、処理液の DO を図 9 に、流入液、流出液の pH を図 9 に示す。窒素容積負荷量 0.48 kg/m³/日 で最大窒素除去率は、82% であった。実験開始直後は流入液の pH は 7.25 前後、流出液の pH は 7.7 前後であったが、アナモックス反応が進むにつれて反応槽内の pH を調整しているにもかかわらず流出水の pH は 8 前後まで上昇した。

(実施例 4)

【0077】

反応槽内の菌体を FISH (fluorescence in situ hybridisation) 法によって染色し、顕微鏡写真を撮影した。結果を図 10～図 12 に示す。アナモックス菌は赤色に染色され、アンモニア酸化細菌は緑色に染色される。図 10～12 は、反応槽中層部の菌体の共焦点レーザー顕微鏡写真である。これらにより、アナモックス菌とアンモニア酸化細菌とが共存しており、それぞれ互いに棲みわけがなされていることが分かる。

(実施例 5)

【0078】

(アナモックス菌の同定)

反応槽中層部の菌体を採取し、存在している菌体に関して菌相の解析を行った。具体的には、採取した細菌の DNA を PCR 法で増幅し、NCBI のホームページから相同性の検索を行った。その結果、本発明者らが以前見出したアナモックス菌 KSU-1 (AB057453.1) と 100%、及び 88% 相同であるとの結果が得られた。

【産業上の利用可能性】

【0079】

本発明の廃水処理材、処理装置、処理方法は、高濃度の窒素含有廃水やC/N比が低い廃水、例えば消化脱離水、汚泥の脱水濾液、し尿二次処理水、畜産廃液、ごみ浸出水、工場、発電所等の脱硝排水等の廃水処理への適用が考えられる。

【図面の簡単な説明】

【0080】

【図1】図1は、本発明の実施例で用いたアクリル性網状体の外観写真である。

【図2】図2は、本発明の実施例で用いた実験装置の模式図である。

【図3】図3は、本発明の実施例におけるリアクタ内の菌体の生育状況の外観写真である。

【図4】図4は、本発明の実施例における連続実験中の流出水の各態窒素濃度を測定したグラフである。

【図5】図5は、本発明の実施例における連続実験中の流出水の窒素除去率を示したグラフである。

【図6】図6は、本発明の実施例における連続実験中の流出水の各態窒素濃度を測定したグラフである。

【図7】図7は、本発明の実施例における連続実験中の流出水の窒素除去率を示したグラフである。

【図8】図8は、本発明の実施例における連続実験中の流出水の $\text{NH}_4 - \text{N}$ 除去率を示したグラフである。

【図9】図9は、本発明の実施例における連続実験中の処理液のDO（溶存酸素濃度）の状況を示したグラフである。

【図10】図10は、本発明の実施例における連続実験中のpHの状況を示したグラフである。

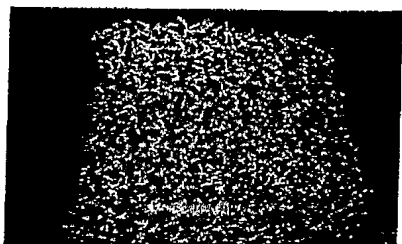
【図11】図11は、本発明の実施例においてリアクター内に生育した菌体集合体の顕微鏡写真の1例である。

【図12】図12は、本発明の実施例においてリアクター内に生育した菌体集合体の顕微鏡写真の1例である。

【図13】図13は、本発明の実施例においてリアクター内に生育した菌体集合体の顕微鏡写真の1例である。

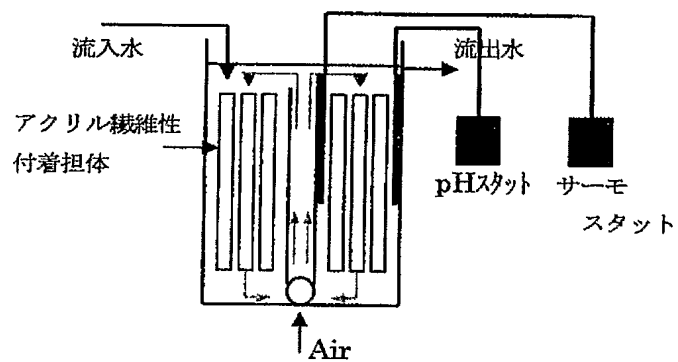
【書類名】 図面

【図 1】



バイオフィル (BL)

【図 2】



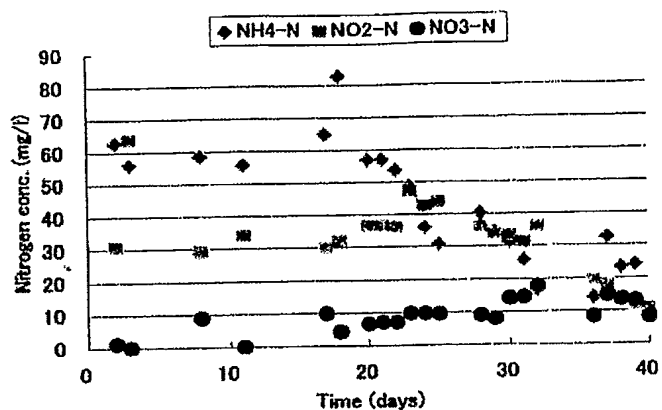
実験装置の模式図

【図 3】



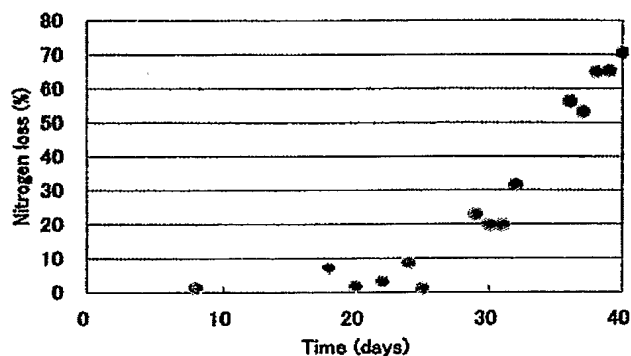
リアクタ内の生物膜の様子

【図 4】



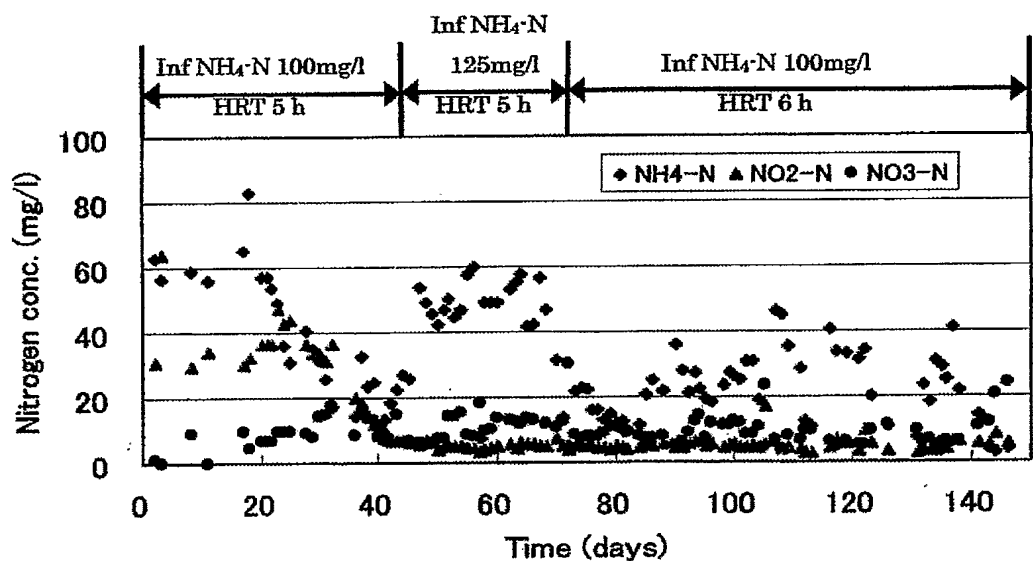
連続実験中の流出水の各態窒素濃度
流入 $\text{NH}_4\text{-N}$ 濃度 100mg/l , HRT = 5 h

【図 5】



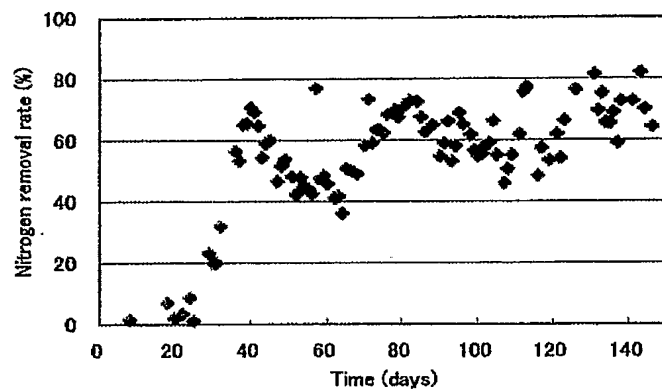
連続実験中の窒素ロスの割合

【図 6】



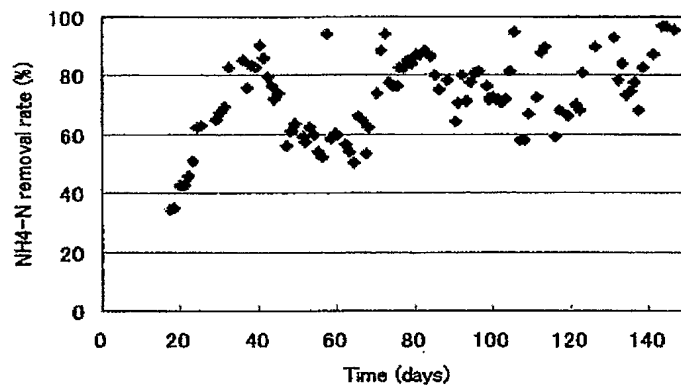
連続部分亜硝酸化/Anammox 処理実験中の流出水の各態窒素濃度

【図 7】



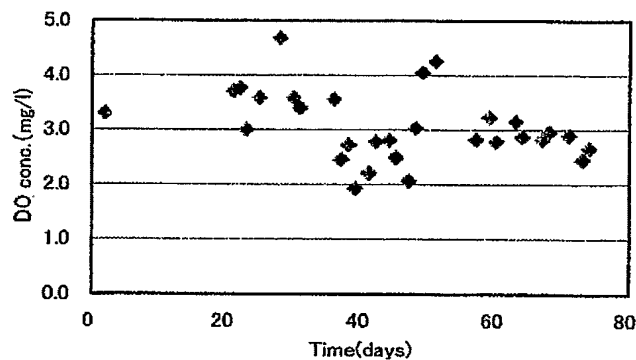
連続部分亜硝酸化/Anammox 処理実験中の
窒素除去率 (%)

【図 8】



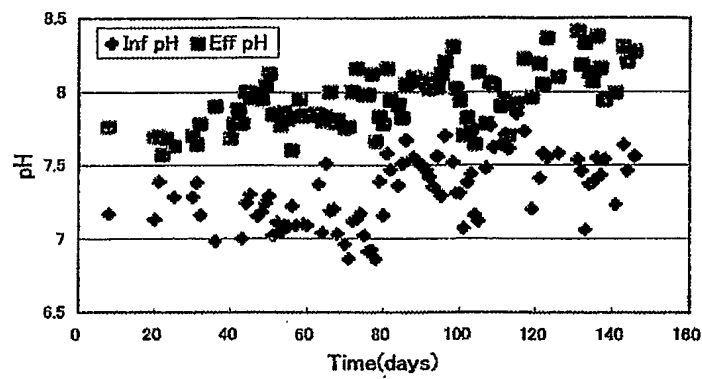
連続部分亜硝酸化/Anammox 処理
実験中の NH₄-N 除去率 (%)

【図 9】



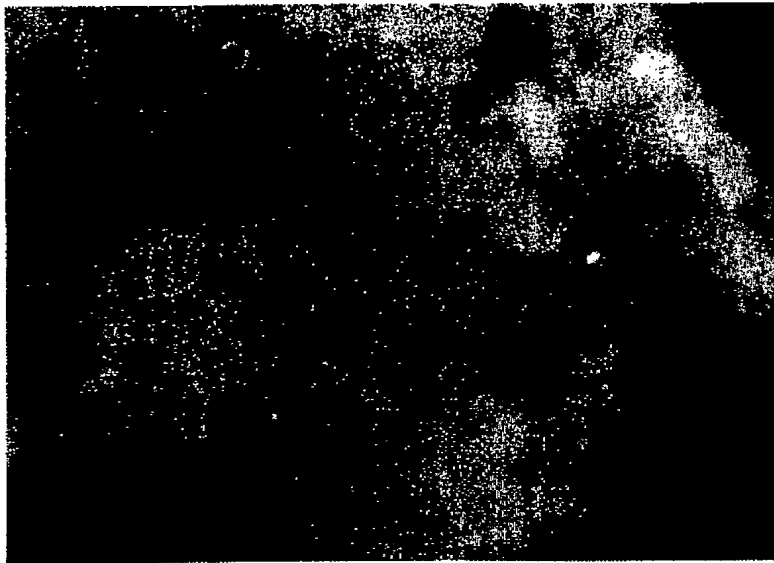
DO 濃度の経日変化

【図 10】



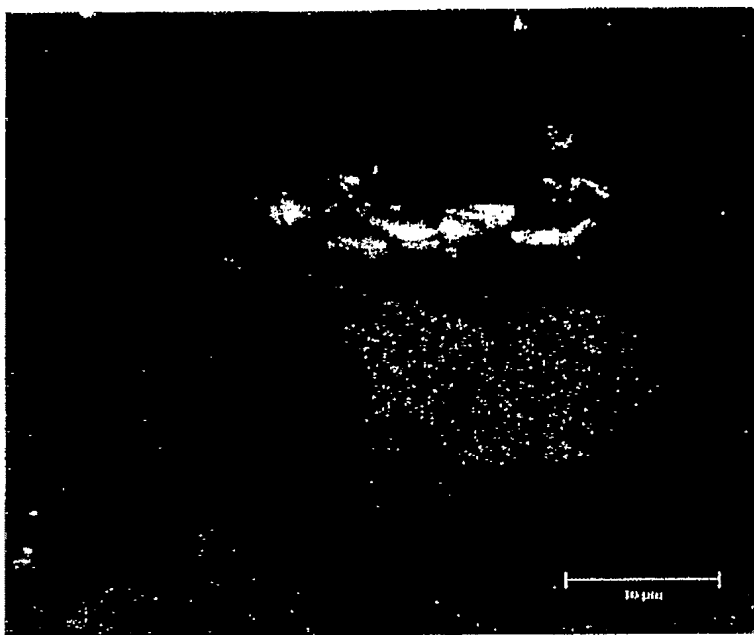
流入・流出 pH の経日変化

【図 11】



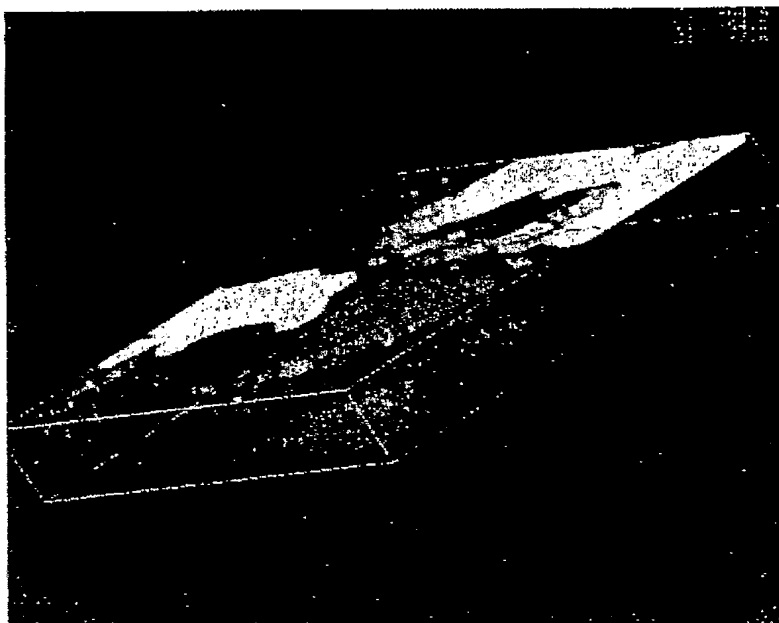
FISH 法による顕微鏡写真

【図 12】



共焦点レーザー顕微鏡写真
(スケールあり)

【図 13】



共焦点レーザー顕微鏡写真

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】

1つの槽で亜硝酸化と脱窒反応とを同時に行え、経済的、省エネルギーのアンモニアを含む廃水の処理材、処理装置、それを用いた処理方法を提供すること。

【解決手段】

自栄養性嫌気アンモニア酸化菌の集合体が芯材部に、自栄養性硝化菌の集合体が表面部に存在しており、水中での亜硝酸菌の集合体の厚さが5 mm以上であることを特徴とするアンモニア含有廃水の処理材。

【選択図】 図 2

認定・付加情報

特許出願の番号	特願 2 0 0 4 - 1 0 0 4 1 4
受付番号	5 0 4 0 0 5 3 3 5 6 3
書類名	特許願
担当官	小池 光憲 6 9 9 9
作成日	平成 1 6 年 4 月 5 日

< 認定情報・付加情報 >

【提出日】 平成16年 3月30日

特願 2 0 0 4 - 1 0 0 4 1 4

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[8 0 1 0 0 0 0 5 0]

1. 変更年月日

2 0 0 1 年 9 月 5 日

[変更理由]

新規登録

住 所

熊本県上益城郡益城町大字田原 2 0 8 1 番地 1 0

氏 名

財団法人くまもとテクノ産業財団